

УДК 622.279.72

Особенности фазового поведения углеводородных смесей с низким конденсатным фактором

Б.А. Григорьев¹, В.Н. Сокотушенко^{1*}, И.С. Александров²

¹ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 141717, Московская обл., Ленинский р-н, с.п. Развилковское, пос. Развилка, Проектируемый пр-д №5537, вл.15, стр.1

² Калининградский государственный технический университет, Российская Федерация, 236022, г. Калининград, Советский просп., д. 1

* E-mail: sokotushenko@mail.ru

Тезисы. Ранее в научных публикациях отмечалось, что фазовое состояние углеводородных смесей с низким конденсатным фактором нельзя изучить стандартными методами с использованием традиционных PVT-исследований и надежно предсказать теоретически. В целях дальнейшего изучения особенностей фазового равновесия смесей с низким конденсатным фактором, а также оценки прогнозных возможностей различных физико-математических моделей состояния проведены сравнительные расчеты углеводородных смесей с низким конденсатным фактором (содержание конденсата менее 80 г/м³) и мольной долей компонентов C₅₊ менее 2%. Для этого использовались как хорошо известное кубическое уравнение состояния Пенга – Робинсона, так и многоконстантные фундаментальные уравнения состояния, применимые в жидкой, газовой и сверхкритической областях.

Ключевые слова: фазовые равновесия, углеводородная смесь, конденсатный фактор, конденсация углеводородов, адиабатическая калориметрия, многоконстантные уравнения состояния.

Ранее исследованы особенности фазового состояния углеводородных смесей с низким конденсатным фактором (содержание конденсата менее 80 г/м³) и мольной долей компонентов C₅₊ менее 2% [1]. Серия весьма тонких экспериментов с использованием метода прецизионной адиабатической калориметрии позволила установить, что многокомпонентные углеводородные смеси с низким конденсатным фактором расщепляются на ряд макро- и микроскопических равновесных фаз. При этом отмечается, что фазовое состояние углеводородных смесей с низким конденсатным фактором нельзя изучить стандартными методами с использованием традиционных PVT-исследований и надежно предсказать теоретически, в частности, с помощью уравнения состояния Пенга – Робинсона (PR).

В целях оценки прогнозных возможностей различных физико-математических моделей, а также дальнейшего теоретического исследования особенностей фазового равновесия смесей с низким конденсатным фактором проведены их сравнительные расчеты по различным уравнениям состояния, в том числе многоконстантным фундаментальным уравнениям состояния (МФУС), применимым в жидкой, газовой и сверхкритической областях. МФУС, представленные в форме зависимости свободной энергии Гельмгольца от ее собственных переменных, являются альтернативой кубическим и многокоэффициентным уравнениям состояния, полученным на базе вириального разложения. Фундаментальные исследования и рекомендации по использованию МФУС для расчетов термодинамических свойств нефтяных и газоконденсатных систем на основе индивидуальных и обобщенных уравнений состояния выполнены коллективом ученых под руководством проф. Б.А. Григорьева [2].

Фундаментальные уравнения смеси

Для сравнительных расчетов термодинамических свойств исследуемой смеси применялись многоконстантное уравнение состояния смеси и кубическое уравнение состояния PR. Многоконстантное уравнение состояния смеси, описывающее безразмерную энергию Гельмгольца $\alpha(\delta, \tau, x)$, представлено соотношением

$$\alpha(\delta, \tau, x) = \alpha^0(\rho, T, x) + \alpha^r(\delta, \tau, x), \quad (1)$$

¹ PVT – акроним от *англ.* pressure, volume, temperature (давление, объем, температура).

где x – мольная доля компонента в смеси; $\delta = \rho/\rho_r(x)$; $\tau = T_r(x)/T$; $\rho_r(x)$, $T_r(x)$ – параметры приведения (псевдокритические свойства), определяемые по правилу комбинирования, предложенному Кунцем, Климеком и Вагнером [3]; T – температура смеси, К; ρ – плотность смеси, кмоль/м³; $\alpha^0(\rho, T, x)$, $\alpha^r(\delta, \tau, x)$ – соответственно идеальная и избыточная части энергии Гельмгольца смеси.

$$\alpha^0(\rho, T, x) = \sum_{i=1}^N x_i [\alpha_{0i}^0(\rho, T) + \ln x_i], \quad (2)$$

где x_i – мольная доля компонента i в смеси; N – количество компонентов в смеси; $\alpha_{0i}^0(\rho, T)$ – идеальная часть энергии Гельмгольца i -го компонента смеси.

$$\alpha^r(\delta, \tau, x) = \sum_{i=1}^N x_i \alpha_{0i}^r(\delta, \tau) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij} \alpha_{ij}^r(\delta, \tau), \quad (3)$$

где $\alpha_{0i}^r(\delta, \tau)$ – избыточная часть энергии Гельмгольца i -го компонента смеси; F_{ij} – эмпирическая константа, определяемая по экспериментальным данным; $\alpha_{ij}^r(\delta, \tau)$ – избыточная функция.

$$\alpha_{ij}^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{K_{pol,ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} + \sum_{k=K_{pol,ij}+1}^{K_{pol,ij}+K_{exp,ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} e^{-n_{ij,k}(\delta - \varepsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k}(\delta - \gamma_{ij,k})^2}, \quad (4)$$

где $K_{pol,ij}$ – количество полиномиальных слагаемых; $K_{exp,ij}$ – количество экспоненциальных слагаемых; $n_{ij,k}$ – коэффициенты избыточной функции; $d_{ij,k}$, $t_{ij,k}$ – показатели степени при приведенной плотности и приведенной температуре; $\varepsilon_{ij,k}$, $\beta_{ij,k}$, $\gamma_{ij,k}$ – эмпирические константы, определяемые по экспериментальным данным.

Правило комбинирования:

$$\frac{1}{\rho_r(x)} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i^2}{\rho_{c,i}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 2x_i x_j \beta_{v,ij} \gamma_{v,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{v,ij}^2 x_i + x_j} \frac{1}{8} \left(\frac{1}{\rho_{c,i}^{0,333}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{0,333}} \right)^3; \quad (5)$$

$$T_r(x) = \sum_{i=1}^N x_i^2 T_{c,i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 2x_i x_j \beta_{T,ij} \gamma_{T,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{T,ij}^2 x_i + x_j} (T_{c,i} T_{c,j})^{0,5}, \quad (6)$$

где $T_{c,i}$, $\rho_{c,i}$ – критические свойства i -го компонента; $\beta_{v,ij}$, $\gamma_{v,ij}$, $\beta_{T,ij}$, $\gamma_{T,ij}$ – коэффициенты бинарного взаимодействия. Значения коэффициентов, показателей степени и эмпирических констант в формуле (4), а также коэффициентов $\beta_{v,ij}$, $\gamma_{v,ij}$, $\beta_{T,ij}$, $\gamma_{T,ij}$ представлены в работах Кунца и Вагнера [3, 4].

Модель GERG-2008 Кунца и Вагнера [3, 4] широко известна как международный стандарт расчета термодинамических свойств природных газов. Для расчета $\alpha_{0i}^r(\delta, \tau)$ в ней используются многоконстантные уравнения состояния универсальной формы, полученные для широкого круга веществ [5, 6]. Применительно к исследуемой смеси термодинамические свойства метана и этана рассчитывались по 24-константным МФУС [3]. В свою очередь, свойства остальных пяти компонентов рассчитывались по 12-константным МФУС [5, 6]. В модели GERG-2008 уравнения состояния для расчета термодинамических свойств компонентов смеси имеют форму

$$\alpha^r(\tau, \delta) = \alpha_{pol}^r + \alpha_{exp}^r = \sum_{i=1}^{I_{pol}} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=1}^{I_{pol}+I_{exp}} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} e^{-\gamma_i \delta^{\beta_i}}, \quad (7)$$

где количество полиномиальных и экспоненциальных членов, а также значения коэффициентов и показателей степени при приведенных температуре и плотности определялось в результате построения уравнения в ходе оптимизационной процедуры.

Несмотря на достаточно высокую точность, обобщенная форма (7), применимая для групп веществ, не позволяет повысить точность описания термодинамических свойств компонентов. В последнее время для многих технически важных

углеводородов, в том числе и для компонентов исследуемой смеси, разработаны более точные МФУС индивидуальной формы:

$$\alpha^r(\tau, \delta) = \sum_{i=1}^{I_{\text{pol}}} n_i \tau^i \delta^{d_i} + \sum_{i=I_{\text{pol}}+1}^{I_{\text{pol}}+I_{\text{exp}}} n_i \tau^i \delta^{d_i} e^{-\delta^{p_i}} + \sum_{i=1+I_{\text{pol}}+I_{\text{exp}}}^{I_{\text{pol}}+I_{\text{exp}}+I_{\text{GBS}}} n_i \tau^i \delta^{d_i} e^{-\eta_i (\delta - \varepsilon_i)^2 - \beta_i (\delta - \gamma_i)^2}, \quad (8)$$

где I_{pol} , I_{exp} , I_{GBS} – соответственно, количество полиномиальных, экспоненциальных членов и членов Гаусса.

В данном случае не только коэффициенты уравнения, но и показатели степени при температуре и плотности, а также количество слагаемых индивидуальны для каждого вещества, что существенно повышает точность применяемых уравнений. В частности, для метана Зецманом [7] получено прецизионное уравнение состояния, являющееся стандартом расчета свойств данного вещества. Для этана и изобутана Беккером [8, 9] также получены высокоточные уравнения. И, наконец, для пропана Леммоном [10] предложено 18-константное уравнение в форме (8).

С учетом сказанного для объективной оценки точности расчета термодинамических свойств (ТДС) по многоконстантным моделям сравнительные расчеты проводились не только по модели GERG-2008, но и по модели смеси, использующей высокоточные уравнения состояния индивидуальной формы и обозначаемой далее как МФУС.

Ниже представлены дифференциальные соотношения для расчета по уравнению (1) анализируемых здесь ТДС, а именно:

- производной давления P по температуре –

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \tau} \right)_{\delta, \bar{x}} = \left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \delta \partial \tau} \right)_{\bar{x}}; \quad (9)$$

- изохорной теплоемкости C_V –

$$\frac{c_V}{R} = -\tau^2 \left[\left(\frac{\partial^2 \alpha^0}{\partial \tau^2} \right)_{\delta, \bar{x}} + \left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \tau^2} \right)_{\delta, \bar{x}} \right], \quad (10)$$

где $R = 8,314472$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Формулы производных термодинамического потенциала, а также соотношения для других свойств предложены, например, Кунцем с соавторами [3].

Что касается уравнения состояния PR, то форма уравнения и соотношения для расчета ТДС приводятся в многочисленных источниках. Например, можно рекомендовать монографию Брусиловского [11]. Применительно к выполняемым в данной работе расчетам использовалось уравнение состояния PR с шифт-параметром [12] как наиболее точное с точки зрения расчета плотности в широкой области параметров.

Фазовые диаграммы пластовых флюидальных систем с низким конденсатным фактором

Экспериментальный метод прецизионной адиабатической калориметрии [1], разработанный и эффективно применяемый для изучения фундаментальных свойств многокомпонентных пластовых систем и их фазовых превращений, основан на определении фазовых переходов по резким перепадам C_V , изобарной теплоемкости C_P и производной P от T в диапазоне температур 110...420 К при давлениях до 60 МПа. Такой подход дает более точные значения точки росы многокомпонентных смесей, в том числе смесей с низким конденсатным фактором, соответствующих реальным действующим газоконденсатным месторождениям.

Для теоретической оценки свойств пластовых газожидкостных систем, а также планирования экспериментов используем фазовые диаграммы, построенные на базе кубического уравнения состояния PR, а также многоконстантного уравнения состояния смеси (1), которое, в частности, отражает изменения свойств флюидов на линиях насыщения. Выберем в качестве модельной семикомпонентную смесь (табл. 1),

Таблица 1

**Мольные доли компонентов исследуемой 7-компонентной углеводородной смеси
с низким конденсатным фактором**

| CH_4 | C_2H_6 | C_3H_8 | $i\text{C}_4\text{H}_{10}$ | $n\text{C}_5\text{H}_{12}$ | $n\text{C}_7\text{H}_{16}$ | $n\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ |
|---------------|------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 0,913 | 0,0543 | 0,0216 | 0,0058 | 0,0023 | 0,0019 | 0,0011 |

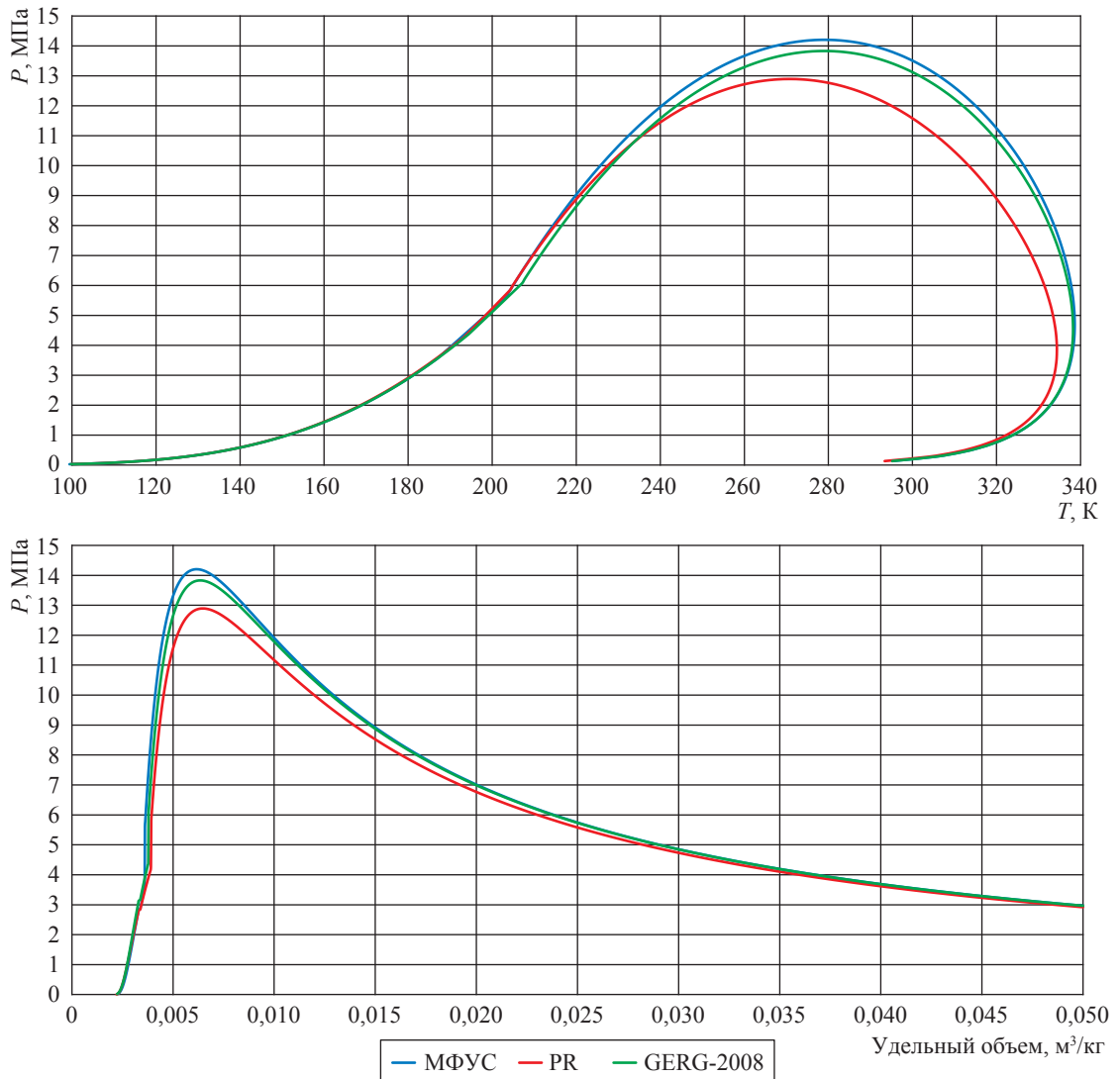


Рис. 1. Фазовые диаграммы 7-компонентной смеси (см. табл. 1)

которая подробно исследована и изучена экспериментально методом прецизионной адиабатической калориметрии [1].

Критические параметры модельной смеси, а также значения критондентермы, критонденбары, вычисленные по различным уравнениям состояния, приведены в табл. 2. Наибольшая разница имеет место между значениями критической плотности смеси, вычисленными по уравнениям PR и МФУС, и составляет 7,7%. По критическим температурам имеем наибольшее расхождение 2,28% между уравнениями

PR и GERG-2008. Расхождения в значениях критонденбары и критондентермы по уравнениям МФУС и PR соответственно составляют 10,4% и 1,3%. Фазовые диаграммы семикомпонентной смеси с низким конденсатным фактором приведены на рис. 1.

Заметим, что значения критического давления, вычисленные по уравнениям состояния PR и GERG-2008, весьма отличаются друг от друга (см. табл. 2), а именно на 102,7%. При этом использование кубического уравнения PR в расчетах по расслоению смеси на фазы для

Таблица 2

Параметры смеси, вычисленные на базе различных уравнений состояния

| | Модель | T , К | P , МПа | ρ , кг/м ³ |
|-----------|-------------------|---------|-----------|----------------------------|
| МФУС | критическая точка | 191,57 | 3,7782 | 309,09 |
| | криконденсерма | 338,61 | 4,69 | 32,143 |
| | криконденбара | 279,1 | 14,203 | 162,11 |
| PR | критическая точка | 190,85 | 2,0789 | 287,00 |
| | криконденсерма | 334,37 | 3,846 | 26,667 |
| | криконденбара | 270,78 | 12,893 | 154,51 |
| GERG-2008 | критическая точка | 195,21 | 4,215 | 298,07 |
| | криконденсерма | 338,21 | 4,5405 | 31,102 |
| | криконденбара | 278,99 | 13,83 | 157,68 |

большинства углеводородных смесей допустимо, однако для смесей с низким конденсатным фактором в критической области при фазовых переходах оно, вообще говоря, не дает необходимой информации о наличии фазовых переходов, если их связывать со «скачками» теплоемкости и производной давления по температуре при постоянном объеме.

Действительно, отмечается [1], что поведение пластовых флюидов с низким конденсатным фактором таких месторождений, как Чайндинское, Ковыктинское, Бованенковское и др. качественно отличается от традиционных представлений. Их фазовое состояние характеризуется значительной неопределенностью измерений и не может быть надежно изучено традиционными теоретическими методами и уравнениями. Далее будет показано, что уравнение PR дает плавное, без «скачков», изменение теплоемкости и производной давления по температуре при постоянном объеме.

Исследование фазового поведения 7-компонентной смеси с низким конденсатным фактором

В экспериментальных исследованиях на базе прецизионной адиабатической калориметрии [1] пластовая флюидальная система Ковыктинского газоконденсатного месторождения моделировалась 7-компонентной смесью (см. табл. 1). Фазовые переходы определялись по «скачкам» теплоемкости и производной давления по температуре, которые измерялись непосредственно при постоянном объеме.

На рис. 2 представлены результаты изменений производной давления по температуре при постоянном объеме как функции температуры. Скачок соответствует фазовому переходу макроскопической фазы смеси. Заметим, что также существуют менее интенсивные скачки

в области более высоких температур, которые интерпретируются как фазовые переходы микроскопической фазы. Дополним экспериментальные результаты [1] расчетами производной давления по температуре с помощью трех уравнений состояния: PR, МФУС, GERG-2008. Расчеты по трем указанным моделям выполнялись в рамках численной процедуры автоматического определения фазового состояния. Главным критерием отнесения в данный момент параметров состояния к той или иной фазе являлось отношение мольной доли смеси в газовой фазе к общему числу молей (*англ.* vapor quality). Подробную информацию об использовании данного критерия в термодинамических расчетах можно найти, например, в работе Грина и Пери [13].

Как видно на рис. 2, результаты расчетов по МФУС наиболее точно ложатся на экспериментальные данные, в то время как расчет по кубическому уравнению PR дает качественно иную картину. И лишь в областях температур более 250 К процентное расхождение между вычисленными по уравнению PR значениями $\partial P/\partial T$ и экспериментальными результатами [1] не превосходит 1%. При всех других значениях температуры, в том числе и в околокритической области, кубические уравнения состояния не дают «скачка» $\partial P/\partial T$ при фазовых переходах, в отличие от многоконстантных уравнений МФУС и GERG-2008. Наиболее близкие (точные) к экспериментальным данным значения прецизионной калориметрии дает модель на базе МФУС.

На рис. 3 показаны отклонения расчетных значений производной давления по температуре при постоянном объеме от экспериментальных данных. При этом при температурах ниже 210 К отклонения значений, рассчитанных по уравнению PR, превышают 10%.

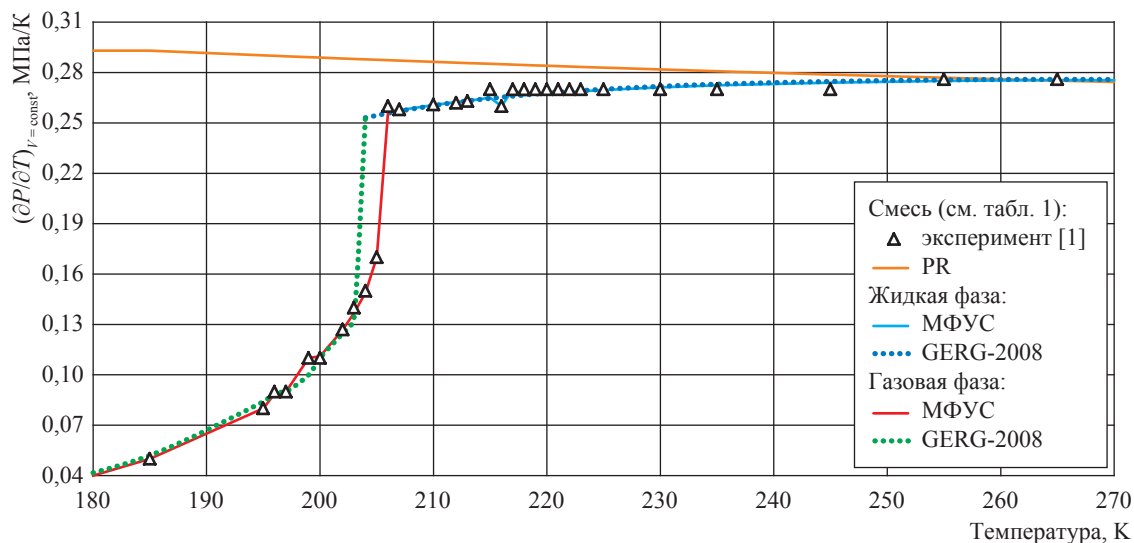


Рис. 2. Производная давления по температуре при постоянно объеме как функция температуры углеводородной смеси по результатам эксперимента и расчета по уравнениям состояния

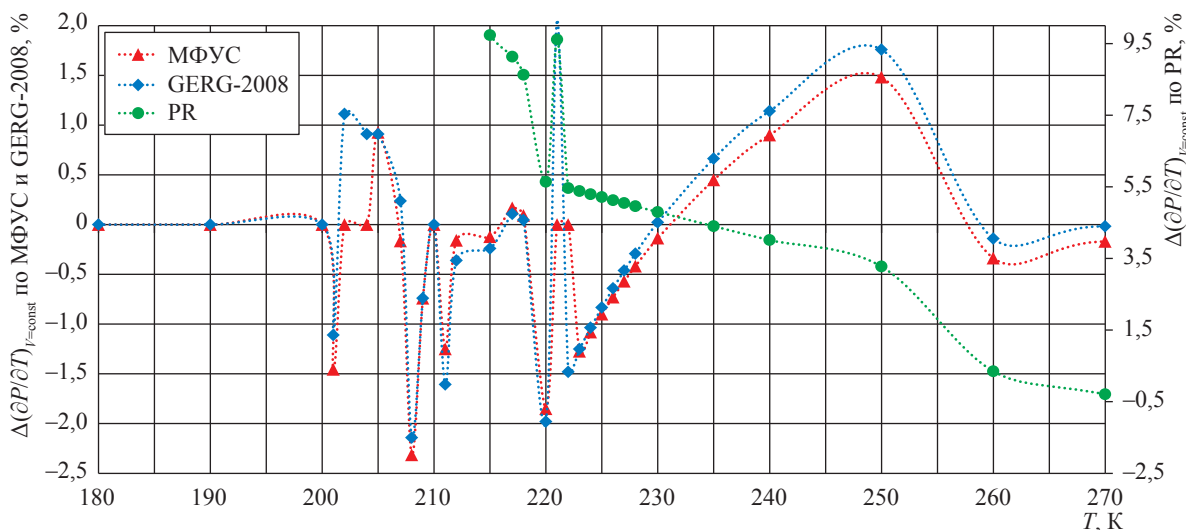


Рис. 3. Отклонения значений $(\partial P/\partial T)_{V=const}$, вычисленных по уравнениям МФУС, GERG-2008, PR, от экспериментальных данных

Аналогичные выводы можем сделать и по результатам вычисления изохорных и изобарных теплоемкостей рассматриваемой углеводородной смеси с низким конденсатным фактором (рис. 4). Многоконстантные уравнения, как свидетельствуют фазовые диаграммы, качественно описывают «скачок» теплоемкости, который соответствует фазовым переходам в смеси. Заметим, что кривые теплоемкостей C_V и C_P газовой фазы обрываются при температуре 213 К по уравнению GERG-2008 и 217 К по МФУС, что соответствует переходу газовой фазы в переохлажденное состояние (табл. 3, 4). При этом характер изменения экс-

периментальной кривой при $T = 180 \dots 213$ К (для GERG-2008) и $T = 217$ К (для МФУС) соответствует изменению теплоемкостей, рассчитанных для газовой фазы; далее в эксперименте наблюдается «скачок» теплоемкостей (как изохорной, так и изобарной), а затем значения экспериментальной кривой соответствуют значениям теплоемкостей, рассчитанных для жидкой фазы.

При этом наибольшую сходимость между теоретическими и экспериментальными значениями теплоемкостей 7-компонентной смеси дают уравнения МФУС, GERG-2008 (см. рис. 4). По уравнению PR значения

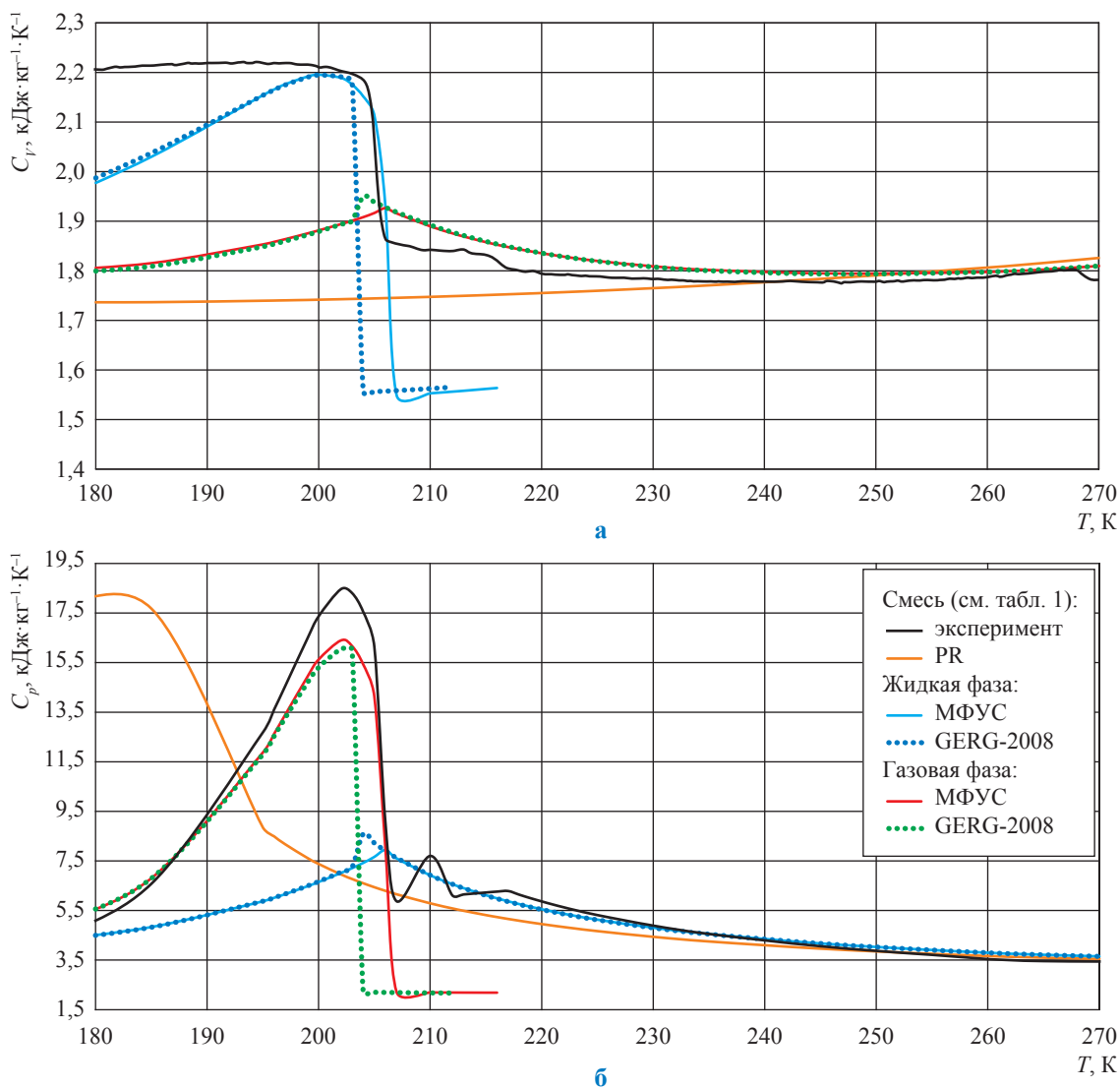


Рис. 4. Теплоемкость как функция температуры углеводородной смеси по результатам эксперимента и расчета: а – изохорная; б – изобарная

Таблица 3

Изохорные теплоемкости, вычисленные на базе различных уравнений состояния, кДж·кг⁻¹·К⁻¹

| T, К | GERG-2008 | | Смесь | PR | | МФУС | |
|------|-------------|--------------|--------|-------------|---------------|---------------|--------------|
| | Жидкая фаза | Газовая фаза | | Жидкая фаза | Газовая фаза | Жидкая фаза | Газовая фаза |
| 175 | 1,793 | 1,9388 | 1,7367 | 1,7367 | Переохладение | 1,799 | 1,9272 |
| 185 | 1,809 | 2,0378 | 1,7367 | 1,7367 | | 1,8154 | 2,0301 |
| 195 | 1,8486 | 2,154 | 1,7396 | Перегрев | 1,7396 | 1,8532 | 2,1543 |
| 196 | 1,8541 | 2,1649 | 1,74 | | 1,74 | 1,8584 | 2,1658 |
| 197 | 1,8599 | 2,1749 | 1,7404 | | 1,7404 | 1,8638 | 2,1763 |
| 199 | 1,8725 | 2,1905 | 1,7412 | | 1,7412 | 1,8754 | 2,1918 |
| 200 | 1,8792 | 2,1948 | 1,7417 | | 1,7417 | 1,8815 | 2,1955 |
| 202 | 1,8937 | 2,1913 | 1,7427 | | 1,7427 | 1,8942 | 2,1892 |
| 203 | 1,9015 | 2,1806 | 1,7432 | | 1,7432 | 1,901 | 2,1756 |
| 204 | 1,9499 | 1,5557 | 1,7437 | | 1,7437 | 1,9082 | 2,1516 |
| 205 | 1,9386 | 1,5564 | 1,7443 | | 1,7443 | 1,9166 | 2,1128 |
| 206 | 1,9281 | 1,5572 | 1,7449 | | 1,7449 | Переохладение | 1,9264 |
| 207 | 1,9182 | 1,5583 | 1,7455 | 1,7455 | 1,9157 | 1,5484 | |
| 210 | 1,8924 | 1,5623 | 1,7474 | 1,7474 | 1,8898 | 1,5528 | |

| T, К | GERG-2008 | | PR | | | МФУС | |
|------|-------------|---------------|--------|-------------|---------------|-------------|---------------|
| | Жидкая фаза | Газовая фаза | Смесь | Жидкая фаза | Газовая фаза | Жидкая фаза | Газовая фаза |
| 212 | 1,8778 | 1,5654 | 1,7488 | 1,7488 | Не определена | 1,8756 | 1,5562 |
| 213 | 1,8712 | | 1,7495 | 1,7495 | | 1,8692 | 1,5579 |
| 215 | 1,8593 | 1,751 | 1,751 | 1,8578 | | 1,5617 | |
| 216 | 1,8539 | 1,7518 | 1,7518 | 1,8526 | | 1,5636 | |
| 217 | 1,8489 | 1,7526 | 1,7526 | 1,8478 | | | |
| 218 | 1,8442 | Переохладение | 1,7534 | 1,7534 | Переохладение | 1,8434 | Переохладение |
| 219 | 1,8398 | | 1,7542 | 1,7542 | | 1,8393 | |
| 220 | 1,8357 | | 1,7551 | 1,7551 | | 1,8354 | |
| 221 | 1,8319 | | 1,756 | 1,756 | | 1,8319 | |
| 222 | 1,8284 | | 1,7569 | 1,7569 | | 1,8285 | |
| 223 | 1,8251 | | 1,7578 | 1,7578 | | 1,8254 | |
| 225 | 1,8192 | | 1,7597 | 1,7597 | | 1,8198 | |
| 230 | 1,8077 | | 1,7649 | 1,7649 | | 1,809 | |
| 235 | 1,8002 | | 1,7706 | 1,7706 | | 1,8017 | |
| 245 | 1,7936 | | 1,7836 | 1,7836 | | 1,7949 | |
| 255 | 1,7952 | | 1,7986 | 1,7986 | | 1,7958 | |
| 265 | 1,8026 | | 1,8157 | 1,8157 | | 1,8024 | |
| 295 | 1,8483 | | 1,8785 | 1,8785 | | 1,8469 | |

Таблица 4

Изобарные теплоемкости, вычисленные на базе различных уравнений состояния, кДж·кг⁻¹·К⁻¹

| T, К | GERG-2008 | | PR | | | МФУС | |
|------|-------------|---------------|--------|-------------|---------------|-------------|--------------|
| | Жидкая фаза | Газовая фаза | Смесь | Жидкая фаза | Газовая фаза | Жидкая фаза | Газовая фаза |
| 175 | 4,2276 | 4,6886 | 17,684 | 17,684 | Переохладение | 4,238 | 4,6719 |
| 185 | 4,8237 | 6,7938 | 17,684 | 17,684 | | 4,8323 | 6,7985 |
| 195 | 5,8735 | 11,794 | 8,8553 | Перегретая | 8,8553 | 5,8706 | 11,871 |
| 196 | 6,0158 | 12,52 | 8,4963 | | 8,4963 | 6,0107 | 12,618 |
| 197 | 6,166 | 13,263 | 8,1741 | | 8,1741 | 6,1586 | 13,39 |
| 199 | 6,4913 | 14,692 | 7,6195 | | 7,6195 | 6,4779 | 14,931 |
| 200 | 6,6668 | 15,302 | 7,3792 | | 7,3792 | 6,6492 | 15,623 |
| 202 | 7,0452 | 16,049 | 6,9575 | | 6,9575 | 7,014 | 16,395 |
| 203 | 7,2504 | 16,032 | 6,7715 | | 6,7715 | 7,2091 | 16,169 |
| 204 | 8,5837 | 2,2103 | 6,5995 | | 6,5995 | 7,4194 | 15,429 |
| 205 | 8,2225 | 2,2021 | 6,4401 | 6,4401 | 7,6621 | 14,13 | |
| 206 | 7,9037 | 2,195 | 6,2919 | 6,2919 | 7,9415 | 7,9416 | |
| 207 | 7,6199 | 2,1889 | 6,1538 | 6,1538 | 7,6011 | 2,2042 | |
| 210 | 6,9271 | 2,1756 | 5,7906 | 5,7906 | 6,923 | 2,1948 | |
| 212 | 6,5617 | 2,1698 | 5,5838 | 5,5838 | 6,5626 | 2,1905 | |
| 213 | 6,3984 | Переохладение | 5,4892 | 5,4892 | Переохладение | 6,4032 | 2,1889 |
| 215 | 6,1076 | | 5,3153 | 5,3153 | | 6,1184 | 2,1864 |
| 216 | 5,9778 | | 5,2352 | 5,2352 | | 5,9905 | 2,1856 |
| 217 | 5,8568 | | 5,1592 | 5,1592 | | 5,8705 | |
| 218 | 5,7437 | | 5,0871 | 5,0871 | | 5,7571 | |
| 219 | 5,6379 | | 5,0184 | 5,0184 | | 5,6508 | |
| 220 | 5,5385 | | 4,953 | 4,953 | | 5,551 | |
| 221 | 5,4449 | | 4,8907 | 4,8907 | | 5,457 | |
| 222 | 5,3568 | | 4,8312 | 4,8312 | | 5,3683 | |
| 223 | 5,2736 | | 4,7744 | 4,7744 | | 5,2846 | |
| 225 | 5,1202 | | 4,6682 | 4,6682 | | 5,1303 | |
| 230 | 4,7991 | | 4,4389 | 4,4389 | | 4,807 | |
| 235 | 4,5447 | | 4,2508 | 4,2508 | | 4,5509 | |
| 245 | 4,1679 | | 3,962 | 3,962 | | 4,1719 | |
| 255 | 3,904 | | 3,7529 | 3,7529 | | 3,9067 | |
| 265 | 3,7112 | 3,597 | 3,597 | 3,7131 | | | |
| 295 | 3,3704 | 3,3165 | 3,3165 | 3,3708 | | | |

изохорной теплоемкости жидкой фазы при температурах в диапазоне 195...203 К показывают (см. табл. 3), что жидкая фаза становится перегретой, однако данное уравнение отображает лишь монотонное изменение теплоемкости, поэтому судить о фазовых переходах по «скачкам» теплоемкости не представляется возможным.

Как показано ранее, многоконстантные уравнения состояния характеризуются более широкими возможностями в отношении точности описания термодинамических свойств и численного выявления фазовых переходов в исследуемых смесях. Однако эмпирический базис таких моделей не позволяет точно описывать многофазные равновесия и критические линии, возникающие в подобных сильно асимметричных смесях, которые, по-видимому, и являются причиной скачкообразного изменения термодинамических величин, выявленно экспериментально [1]. Для теоретического обоснования экспериментальных результатов и проведения прогнозных расчетов возможно применение теоретически обоснованных моделей. Наиболее перспективными в данном случае могут стать уравнения состояния, полученные в рамках статистической теории ассоциированного флюида (SAFT). Например, на рис. 5 показаны расчетные критические линии двухкомпонентных смесей «метан/пропан» и «метан/декан» [14]. Расчет проводился в рамках подхода Хейдеманна и Халила [15], которые предложили производные по составу от энергии Гиббса заменить производными от свободной энергии A :

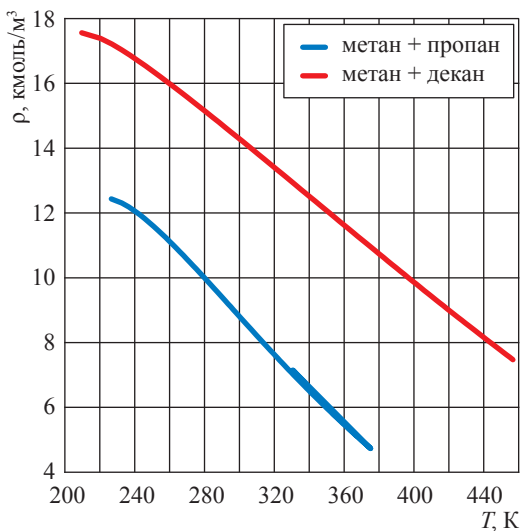


Рис. 5. Критические линии, полученные расчетом по уравнению PC-SAFT [14, 15]

$$\sum_{j=1}^N \Delta z_j \left(\frac{\partial^2 A}{\partial z_i \partial z_j} \right)_{T_c, V_c} = 0; \quad (11)$$

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{m=1}^N \Delta z_i \Delta z_j \Delta z_m \left(\frac{\partial^3 A}{\partial z_i \partial z_j \partial z_m} \right)_{T_c, V_c} = 0; \quad (12)$$

где N – число компонентов в смеси; z – число молей; T_c – критическая температура; V_c – критический объем.

Критические точки определялись исходя из равенства нулю якобианов (11) и (12). Реализация такого подхода для многокомпонентной смеси представляет собой сложную численную задачу и будет рассмотрена в отдельной публикации. Здесь приводятся результаты расчета для двухкомпонентных смесей. В качестве уравнения состояния использовалось хорошо известное SAFT-уравнение с возмущенной цепью (PC-SAFT) [14]. В рассматриваемой модели избыточная часть свободной энергии $a^{изб}$, выраженная в мольных единицах, представлена двумя составляющими:

$$a^{изб} = a^{тн} + a^{дисп}, \quad (13)$$

где $a^{тн}$ – вклад взаимодействий в системе твердых цепей; $a^{дисп}$ – вклад дисперсионных сил.

На рис. 5 видно, что в области низких температур значения плотностей близки к исследованным экспериментально [1]. Исходя из этого можно предположить, что прецизионный калориметрический эксперимент, проводимый в низкотемпературной области, выявил наличие подобной критической линии в исследуемой смеси, что сопровождалось характерным поведением изохорной теплоемкости.

Несмотря на хорошие прогнозные возможности SAFT-уравнений применительно к расчету критических линий смесей, физически верно описать «скачки» теплоемкости возможно, добавляя вклад, описывающий сингулярную часть свободной энергии, к уравнению (13) либо к уравнению (1). Перспективным средством для описания такого вклада может стать уравнение состояния многокомпонентной смеси в критической области, предложенное М.Ю. Беляковым и др. [16]. Но эта гипотеза требует отдельного исследования.

Таким образом, возможно сделать вывод о том, что использование кубических уравнений в составе численных процедур для моделирования фазового поведения и анализа

фазовых переходов по наличию «скачков» теплоемкостей и производной давления по температуре при постоянном объеме неэффективно. Авторами рекомендуются к применению многоконстантные уравнения состояния, которые, как показали расчеты, позволяют надежно предсказывать фазовые переходы в углеводородных смесях с низким конденсатным фактором. По-видимому, это объясняется более гибкой структурой данных уравнений состояния в совокупности с существенно более точным

описанием термодинамических свойств в широкой области параметров состояния.

Количественная оценка на базе многоконстантных уравнений состояния должна быть дополнена расчетами по теоретически обоснованным моделям, что позволит более правильно интерпретировать и описывать результаты эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант 18-08-00326А.

Список литературы

1. Булейко В.М. Исследования фазового поведения углеводородных смесей с низким конденсатным фактором / В.М. Булейко, Б.А. Григорьев, М.С. Овсяникова // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2017. – № 2 (30). – С. 4–13.
2. Григорьев Б.А. Моделирование термодинамических свойств нефтяных и газоконденсатных систем на основе фундаментальных многоконстантных уравнений состояния / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров // Газовая промышленность. – 2013. – № 696: спецвыпуск. – С. 98–101.
3. Kunz O. The GERG-2004 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures / O. Kunz, R. Klimeck, W. Wagner et al. – Dusseldorf, 2007. – 535 с.
4. Kunz O. The GERG-2008 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures: An expansion of GERG-2004 / O. Kunz, W. Wagner // J. Chem. Eng. Data. – 2012. – № 57. – С. 3032–3091.
5. Lemmon E.W. Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids / E.W. Lemmon, R. Span // J. Chem. Eng. Data. – 2006. – Т. 51. – С. 785–850.
6. Span R. Equations of state for technical applications. Pt. II: Results for nonpolar fluids / R. Span, W. Wagner // Int. J. Thermophys. – 2003. – № 24 (1). – С. 41–109.
7. Setzmann U. A new equation of state and tables of thermodynamic properties for methane covering the range from the melting line to 625 K at pressures up to 1000 MPa / U. Setzmann, W. Wagner // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1991. – Т. 20. – С. 1061–1155.
8. Bücker D. A reference equation of state for the thermodynamic properties of ethane for temperatures from the melting line to 675 K and pressures up to 900 MPa / D. Bücker, W. Wagner // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2006. – Т. 35. – № 1. – С. 205–266.
9. Bücker D. Reference equations of state for the thermodynamic properties of fluid phase n-butane and isobutane / D. Bücker, W. Wagner // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2006. – № 35 (2). – С. 929–1019.
10. Lemmon E.W. Thermodynamic properties of propane. Pt. III: A reference equation of state for temperatures from the melting line to 650 K and pressures up to 1000 MPa / E.W. Lemmon, M.O. McLinden, W. Wagner // J. Chem. Eng. Data. – 2009. – № 54. – С. 3141–3180.
11. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа / А.И. Брусиловский. – М.: Грааль, 2002. – 575 с.
12. Pfohl O. Evaluation of an improved volume translation for the prediction of hydrocarbon volumetric properties / O. Pfohl // Fluid Phase Equilibria. – 1999. – Т. 163. – С. 157–159.
13. Green D. Perry's chemical engineers' handbook / D. Green, R. Perry. – 7th ed. – New York, NY Columbus, OH: McGraw-Hill Professional, 2007. – С. 13–29.
14. Gross J. Perturbed-chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules / J. Gross, G. Sadowski // Ind. Eng. Chem. Res. – 2001. – Т. 40. – С. 1244–1260.
15. Heidemann R.A. The calculation of critical points / R.A. Heidemann, A.M. Khalil // AIChE. – 1980. – Т. 26. – С. 769–779.
16. Беляков М.Ю. Пограничные кривые и определение критических параметров многокомпонентных смесей / М.Ю. Беляков, Е.Е. Городецкий, В.Д. Куликов и др. // Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 1 (12). – С. 46–53.

Specific phase behavior of hydrocarbon mixtures with low condensation factor

B.A. Grigoryev¹, V.N. Sokotushchenko^{1*}, I.S. Aleksandrov²

¹ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Projektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninsky district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

² Kaliningrad State Technical University, Bld. 1, Sovetskiy prospect, Kaliningrad, 236022, Russian Federation

* E-mail: sokotushenko@mail.ru

Abstract. Earlier V.M. Buleyko et al. (2007) have experimentally studied phase states of hydrocarbon mixtures with a low condensate factor, i.e. a condensate content of less than 80 g/m³, and a mole fraction of C₅₊ components of less than 2%. A series of high-precision tests using the adiabatic calorimetry method showed that multicomponent hydrocarbon mixtures with a low condensate factor split into a series of macroscopic and microscopic equilibrium phases. It is noted that the phase behavior of such hydrocarbon mixtures cannot be studied by standard experimental PVT methods and be reliably predicted theoretically using Peng-Robinson equation of state. Aiming at further theoretical investigation of the phase behavior of mixtures with a low condensate factor and estimation of predictive capabilities of various physical and mathematical models, comparative calculations for various equations of state were made in this paper. Here, both the well-known Peng-Robinson cubic equation of state and the multiparameter fundamental equations of state applicable in liquid, gas, and supercritical areas are used. The multiparameter equations of state, represented in the form of dependence between the Helmholtz free energy and its own variables, are an alternative to the cubic and multi-coefficient equations of state obtained on the basis of virial expansion. Fundamental research and recommendations on application of multiparameter equations for calculation of thermodynamic properties of oil and gas-condensate systems based on the individual and generalized equations of state were made by a scientific group of prof. B.A. Grigoriev.

Keywords: phase equilibria, hydrocarbon mixture, condensate factor, condensation of hydrocarbons, adiabatic calorimetry, multiparameter equations of state.

References

1. BULEIKO, V.M., B.A. GRIGORYEV, M.S. OVSYANIKOVA. Investigation of phase behavior of hydrocarbon mixtures with low condensate ratios [Issledovaniye fazovogo povedeniya uglevodородnykh smesey s nizkim kondensatnym faktorom]. *Vesti Gazovoy Nauki*: collected scientific technical papers. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2017, no. 2 (30): Actual issues in research of bedded hydrocarbon systems, pp. 4–13. ISSN 2306-8949. (Russ.).
2. GRIGORYEV, B.A., A.A. GERASIMOV, I.S. ALEKSANDROV. Modeling of thermodynamic properties of oil and gas-condensate systems on the basis of fundamental multi-constant equations of state [Modelirovaniye termodinamicheskikh svoystv neftyanykh i gazokondensatnykh system na osnove fundamentalnykh mnogokonstantnykh uravneniy sostoyaniya]. *Gazovaya Promyshlennost*. 2013, no. 696: spec. is., pp.98–101. ISSN 0016-5581. (Russ.).
3. KUNZ, O., R. KLIMECK, W. WAGNER et al. *The GERG-2004 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures*. Dusseldorf, 2007.
4. KUNZ, O., W. WAGNER. *The GERG-2008 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures: An expansion of GERG-2004*. *J. Chem. Eng. Data*. 2012, vol. 57, pp. 3032–3091. ISSN 0021-9568.
5. LEMMON, E.W. and R. SPAN. Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids. *J. Chem. Eng. Data*. 2006, vol. 51, pp. 785–850. ISSN 0021-9568.
6. SPAN, R. and W. WAGNER. Equations of state for technical applications. II. Results for nonpolar fluids. *Int. J. Thermophys*. 2003, no. 24(1), pp. 41–109. ISSN 0195-928X.
7. SETZMANN, U., W. WAGNER. A new equation of state and tables of thermodynamic properties for methane covering the range from the melting line to 625 K at pressures up to 1000 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1991, vol. 20, pp. 1061–1155. ISSN 0047-2689.
8. BÜCKER, D. and W. WAGNER. A reference equation of state for the thermodynamic properties of ethane for temperatures from the melting line to 675 K and pressures up to 900 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2006, vol. 35, no. 1, pp. 205–266. ISSN 0047-2689.
9. BÜCKER, D. and W. WAGNER. Reference equations of state for the thermodynamic properties of fluid phase n-butane and isobutane. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2006, no. 35(2), pp. 929–1019. ISSN 0047-2689.
10. LEMMON, E.W., M.O. McLINDEN, W. WAGNER. Thermodynamic properties of propane. III. A reference equation of state for temperatures from the melting line to 650 K and pressures up to 1000 MPa. *J. Chem. Eng. Data*. 2009, no. 54, pp. 3141–3180. ISSN 0021-9568.
11. BRUSILOVSKIY, A.I. *Phase transformations during development of oil and gas fields* [Fazovyie prevrashcheniya pri razrabotke mestorozhdeniy nefti i gaza]. Moscow: Graal, 2002. (Russ.).
12. PFOHL, O. Evaluation of an improved volume translation for the prediction of hydrocarbon volumetric properties. *Fluid Phase Equilibria*. 1999, vol. 163, pp. 157–159. ISSN 0378-3812.

13. GREEN, D. and R. PERRY. *Perry's chemical engineers' handbook*. 7th ed. New York, NY Columbus, OH: McGraw-Hill Professional, 2007, pp. 13–29.
14. GROSS, J. and G. SADOWSKI. Perturbed-chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, vol. 40, pp. 1244–1260. ISSN 0888-5885.
15. HEIDEMANN, R.A., A.M. KHALIL. The calculation of critical points. *AIChE*. 1980, vol. 26, pp. 769–779. ISSN 0001-1541.
16. BELYAKOV, M.Yu., Ye.Ye. GORODETSKIY, V.D. KULIKOV et al. Dew-bubble curves and determination of the critical parameters of multicomponent mixtures [Pogranichnyye krivyye i opredeleniye kriticheskikh parametrov mnogokomponentnykh smesey]. *Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2013, no. 1 (12): Actual problems of studies of hydrocarbon field bedded systems, pp. 46–53. ISSN 2306-8949. (Russ.).